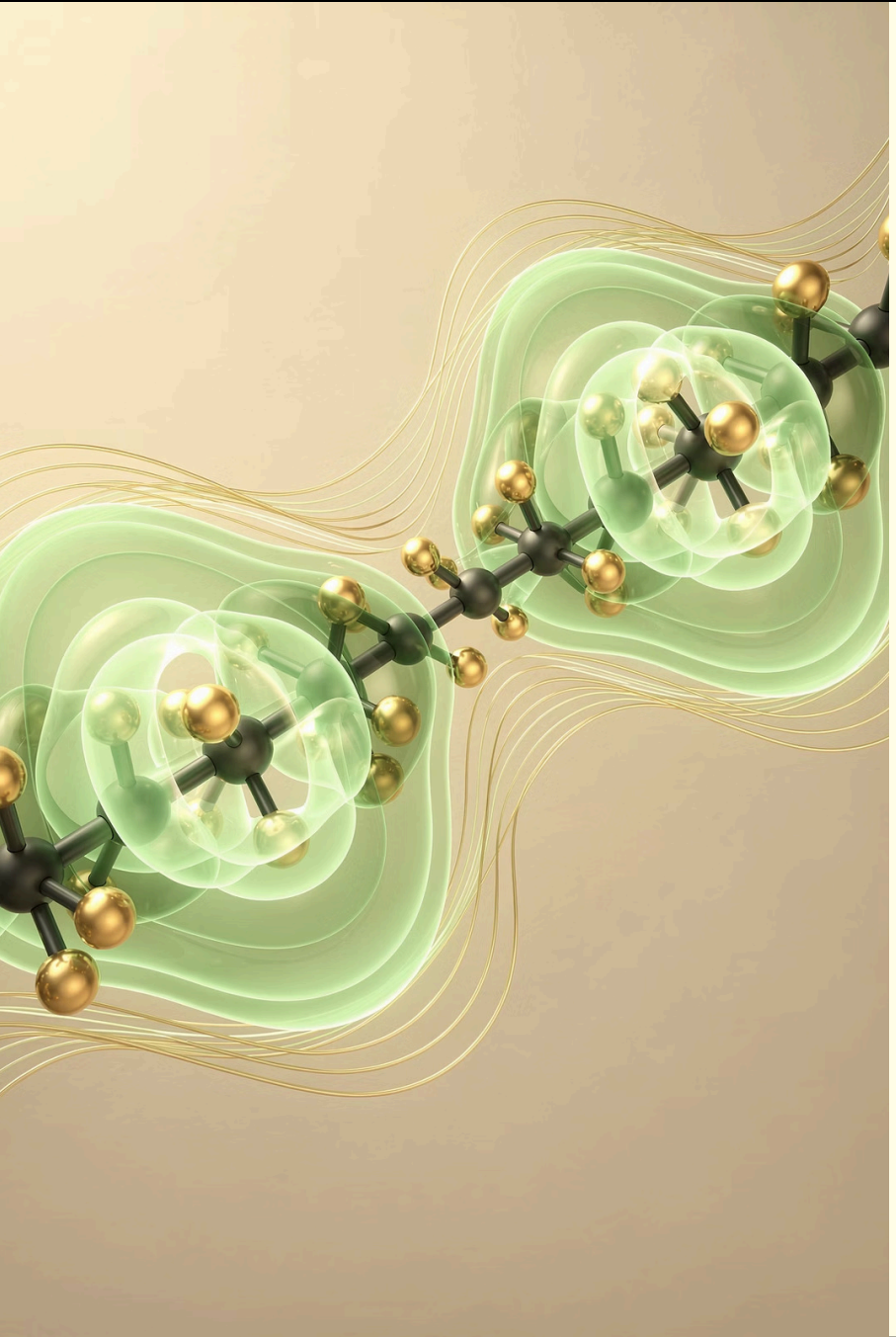


Konjuge Dienlerin Kararlılığı

Moleküler Orbital Teorisinden Biyolojik Tezahürlere

Ders Sunumu · *Teradigma*

Dienler: Temel Sınıflandırma

Çift bağların iskelet üzerindeki göreceli konumu, maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini kökten belirler:

İzole Dienler

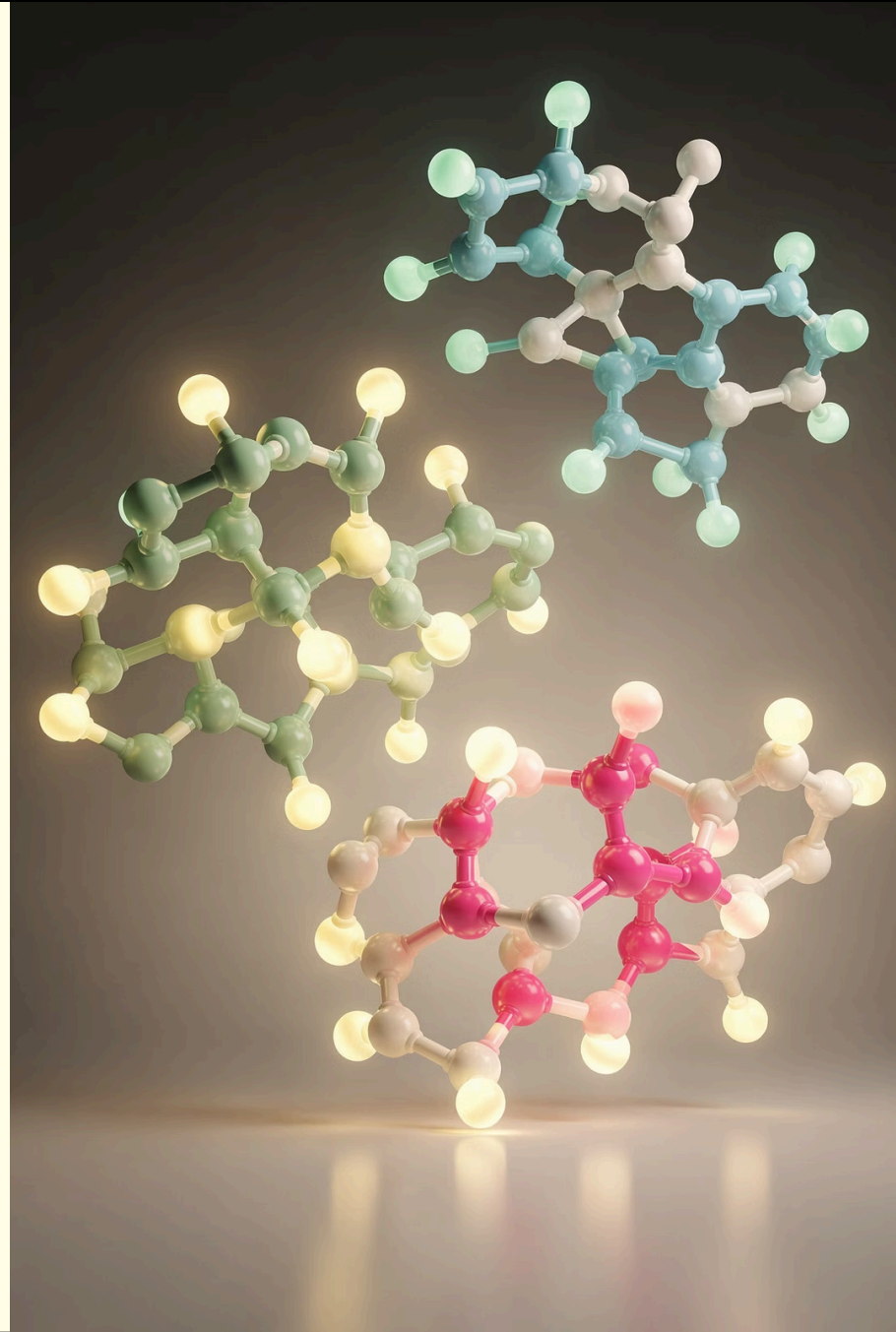
İki π sistemi sp^3 karbonla ayrılmış; orbital etkileşimi yoktur (örn. 1,4-pentadien)

Kümüle Dienler (Allenler)

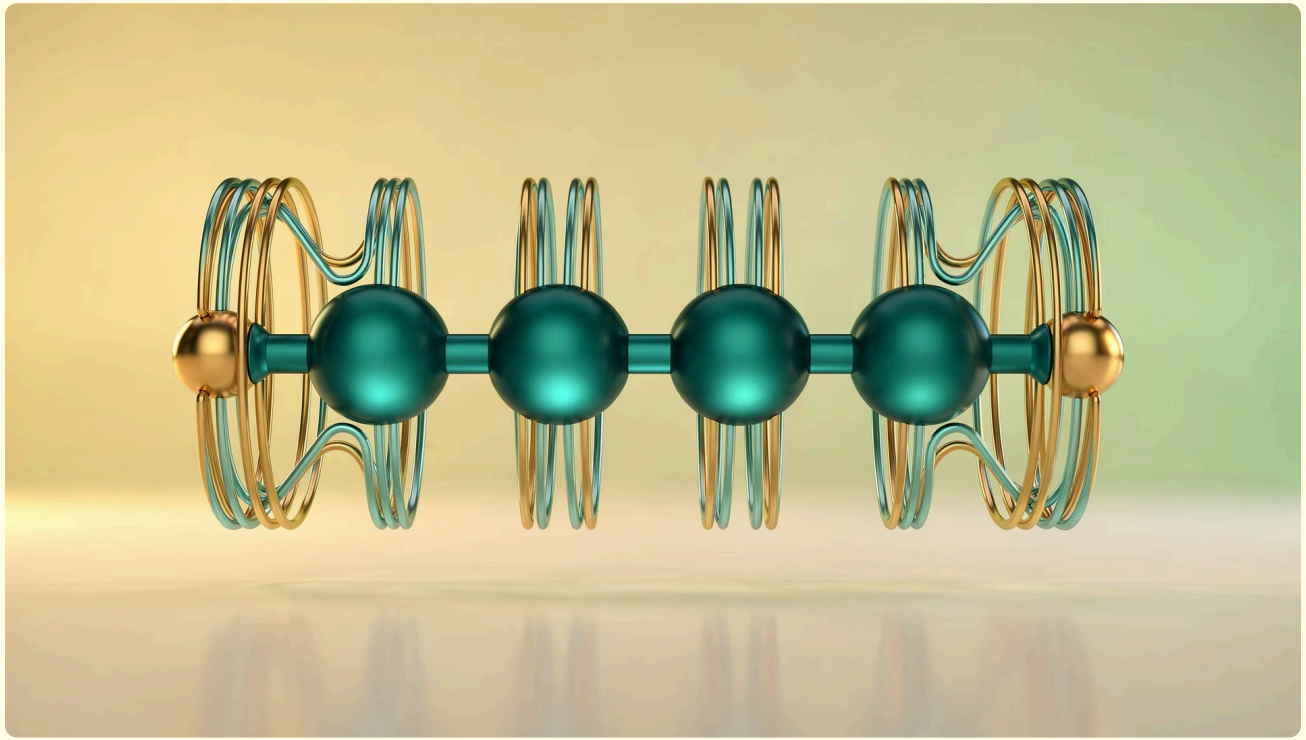
İki çift bağ aynı karbonu paylaşır; merkez karbon sp hibritleşmesi yapar, yüksek enerjilidir

Konjuge Dienler

İki çift bağ yalnızca bir tekli bağla ayrılmış; ardışık sp^2 dizilimi ile karakterize edilir



1,3-Bütadien: Konjugasyonun Model Sistemi



1,3-bütadien ($CH_2=CH-CH=CH_2$), konjuge dienlerin en çok incelenen örneğidir:

- Dört karbon atomu da sp^2 hibritleşmesine sahiptir
- Her karbon, düzlem üçgen geometride üç σ bağı kurarken bir p orbitali molekül düzlemine dik konumlanır
- Dört bitişik ve paralel p orbitali, elektronların tüm zincir boyunca delokalize olmasına zemin hazırlar

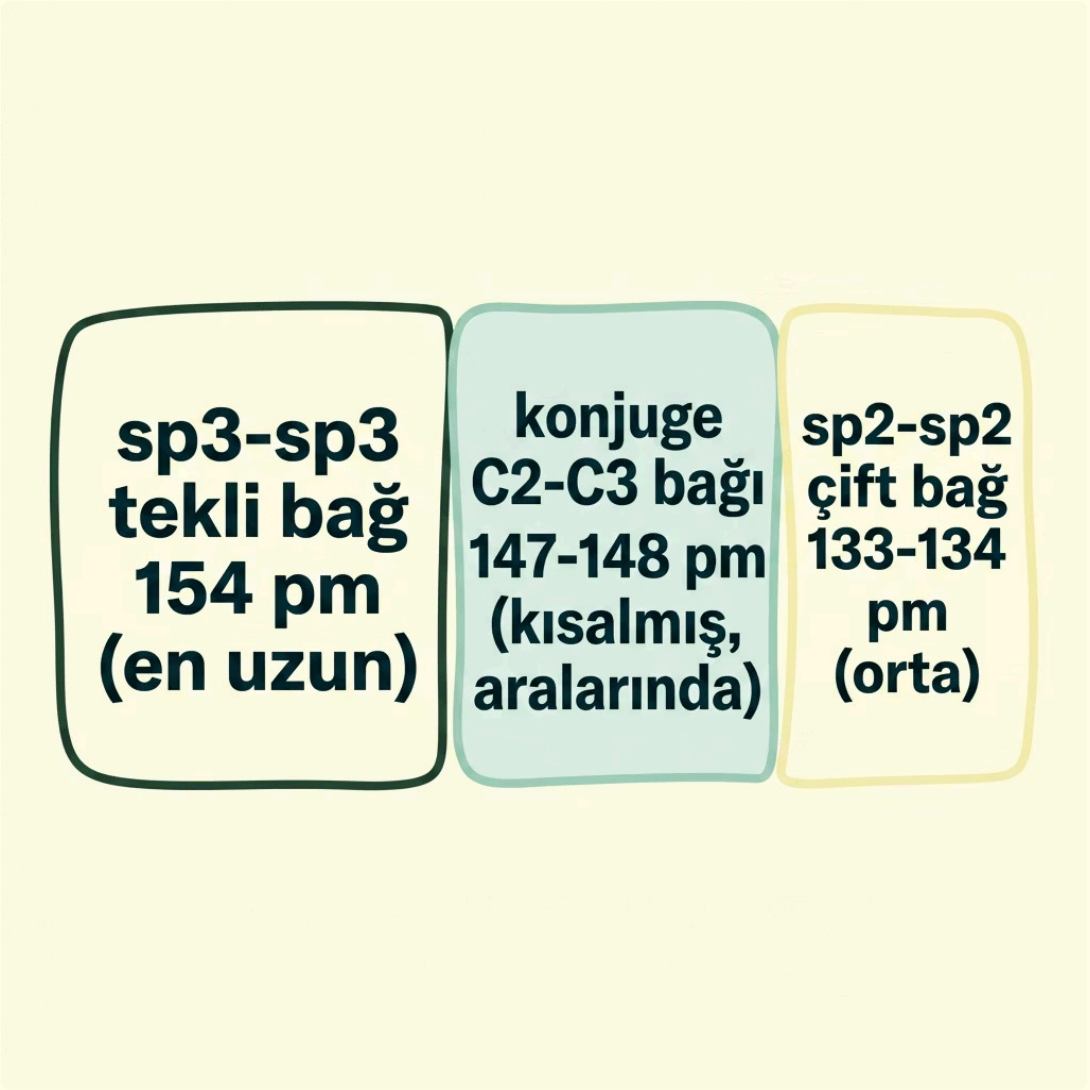
> Atomların bu hassas geometride dizilmesi, rastgele bir sürecin değil; p orbitallerinin birbirine paralel yerleştirileceği şekilde tasarlanmış bir mimarinin ürünüdür.

Bağ Uzunlukları: Yapısal Kanıtlar

Konjuge sistemlerin kararlılığına ilk fiziksel kanıt, kristalografik ve spektroskopik ölçümlerden elde edilmiştir:

- C–C tekli bağ (sp^3–sp^3): standart **154 pm**
- C=C çift bağ (sp^2–sp^2): standart **133–134 pm**
- 1,3-bütadienin merkez C2–C3 bağı (deneysel): **147–148 pm**

Bu kısalma iki mekanizmayla açıklanır: sp^2 orbitallerinin yüksek s karakteri (%33) çekirdek çekimini artırır; π-elektron delokalizasyonu ise C2–C3 arasında kısmi çift bağ karakteri oluşturur.



Hidrojenleşme Isıları: Termodinamik Kanıt

Hidrojenleşme ısısı (ΔH°hyd), bir molekülün başlangıç potansiyel enerjisinin deneysel göstergesidir — büyük ısı, yüksek enerji (kararsızlık) anlamına gelir:

1-Büten

Ölçülen değer: **−30.3 kcal/mol**

Beklenen Değer

İzole iki çift bağ varsayımıyla 1,3-bütadien için: **−60.6 kcal/mol**

Deneysel Değer

1,3-bütadien için ölçülen: **−57.1 kcal/mol**

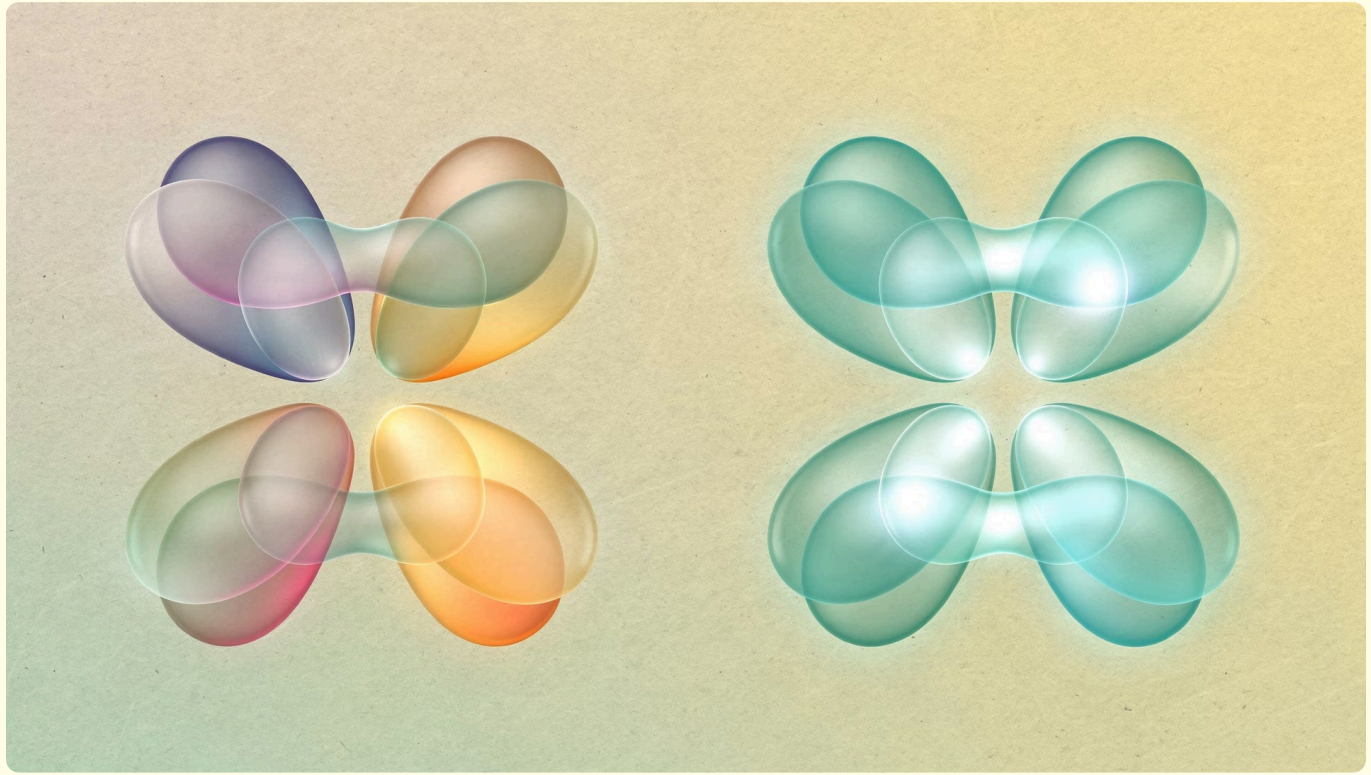
Stabilizasyon Enerjisi

Beklenen ile ölçülen arasındaki fark: **3.5 kcal/mol (≈15 kJ/mol)**

Dien Türlerinin Karşılaştırmalı Termodinamiği

Molekül Tipi	Örnek	ΔH°hyd (kcal/mol)	Kararlılık Durumu
İzole Dien	1,4-Pentadien	−60.8	Beklenen değere yakın
Konjuge Dien	1,3-Pentadien	−54.1	Beklenenden düşük (Kararlı)
Kümüle Dien	1,2-Propadien	−70.5	Beklenenden yüksek (Kararsız)

MO Teorisi: π Orbitallerinin Oluşumu



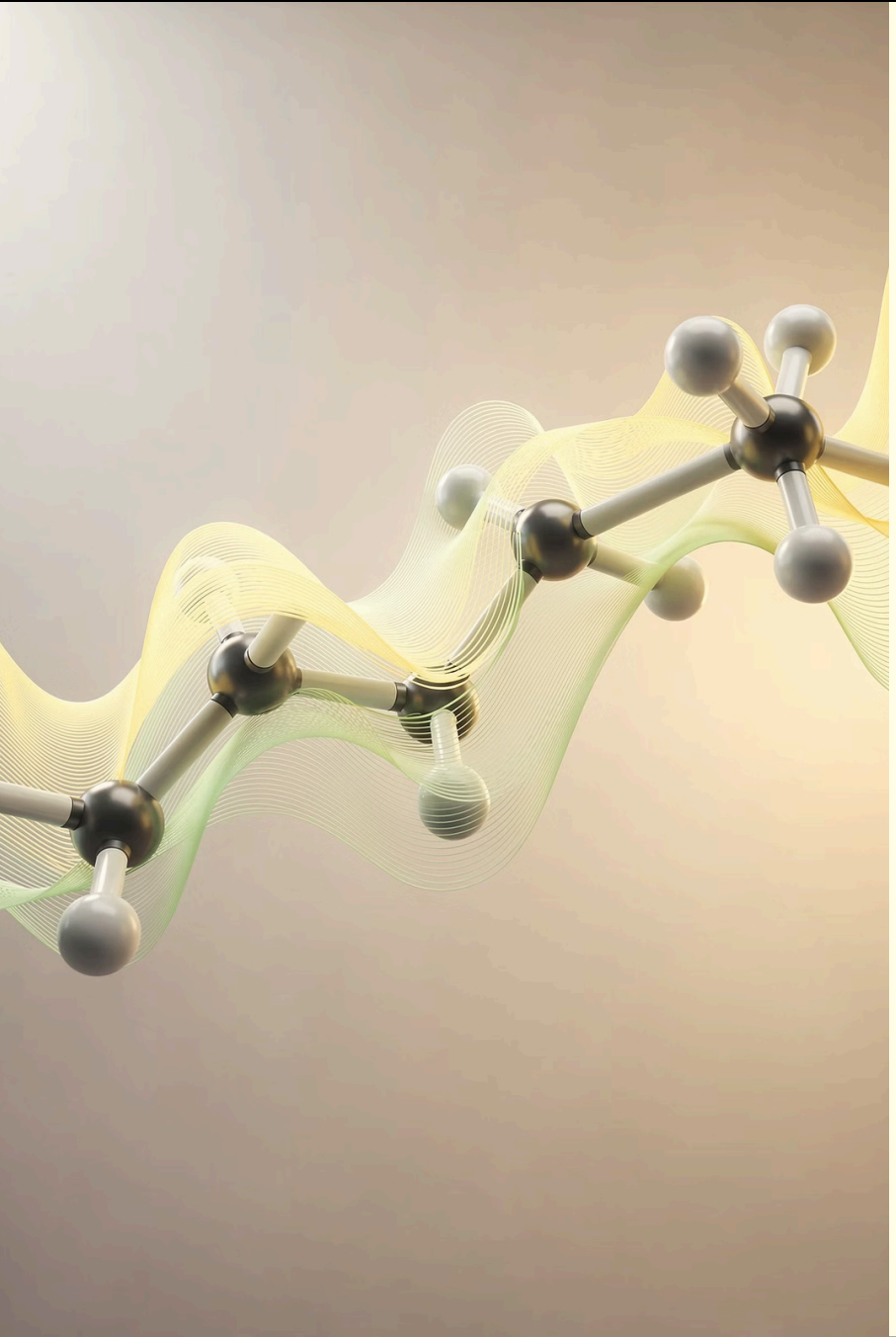
Moleküler Orbital (MO) Teorisi, elektronların belirli atomlara değil; tüm molekülü kapsayan dalga fonksiyonları içinde bulunduğunu öngörür:

- 1,3-bütadienin 4 adet 2p atomik orbitali, LCAO prensibiyle **4 adet π moleküler orbitali** oluşturur
- Orbital sayısı korunur: 4 atomik orbital → 4 moleküler orbital
- Her yeni orbitalin enerji seviyesi, düğüm (node) sayısıyla doğru orantılıdır

1,3-Bütadienin Dört π Moleküler Orbitali

1	2
Ψ1 (bağ yapıcı) Düğüm yok; dört p orbitali aynı fazda örtüşür; tüm zincir boyunca kesintisiz elektron yoğunluğu	**Ψ2 (bağ yapıcı, HOMO)** C2–C3 arasında bir düğüm; temel haldeki en yüksek enerjili dolu orbital
3	**4**
Ψ3* (karşıt bağlayıcı, LUMO) İki düğüm; temel halde boş; en düşük enerjili boş orbital	**Ψ4* (karşıt bağlayıcı)** Üç düğüm; en yüksek enerjili ve en kararsız orbital

Pauli Dışlama İlkesi ve Aufbau kuralı gereği, 4 π elektronu Ψ1 ve Ψ2'yi doldurur.



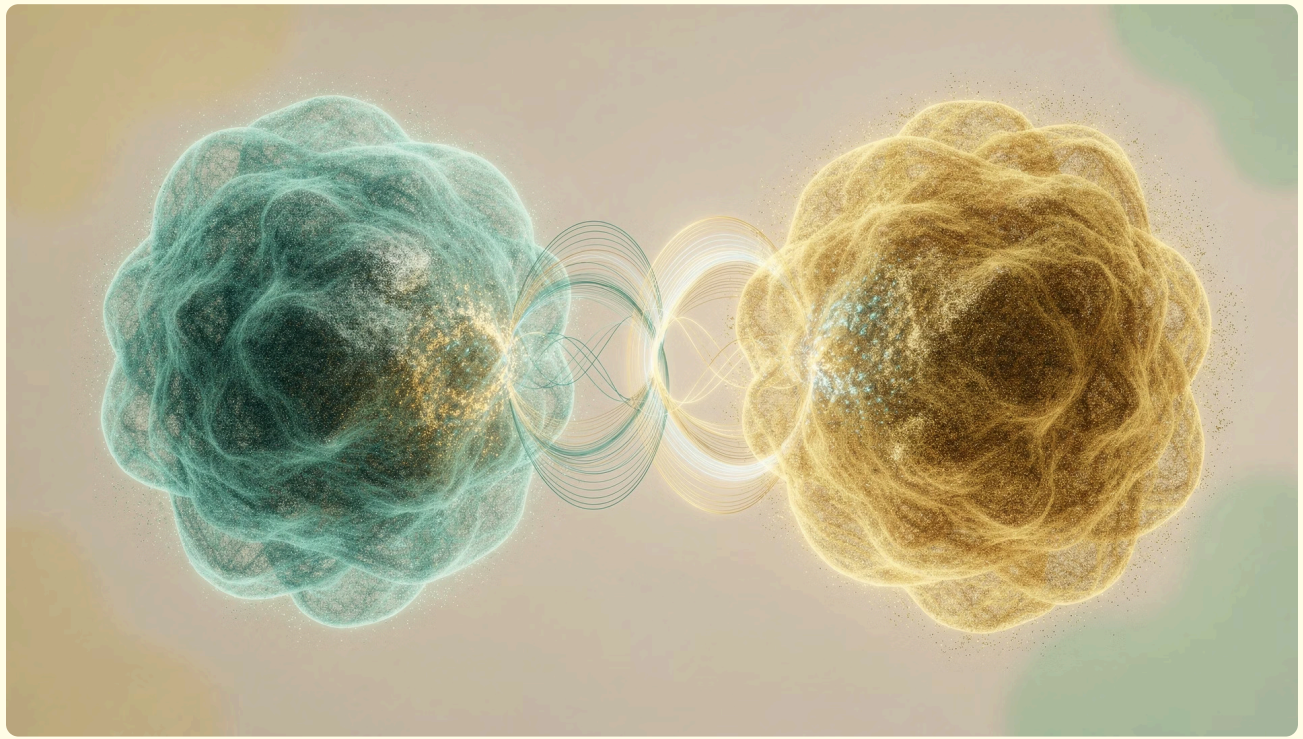
Ψ1 Orbitali ve Ekstra Kararlılığın Kökeni

Sistemin termodinamik fazlalık kararlılığı doğrudan Ψ1'in yapısından kaynaklanır:

- Ψ1'deki elektronlar yalnızca C1–C2 ve C3–C4 arasına değil; C2–C3 bölgesine de yayılır
- Bu yayılım, merkez bağ bölgesindeki elektron yoğunluğunu artırarak C2–C3'ü kısaltır
- Delokalize elektronların toplam enerjisi, lokalize durumdan daha düşüktür

> Dört şuursuz karbon atomunun, kuantum mekaniksel olarak en düşük enerjili bu konfigürasyona yerleştirilmesi; fiziksel yasaları koyan bir İlmin tezahürüdür.

Pauli İtmesi: Kararlılığın Gerçek Nedeni



2018–2025 yılları arasında Bickelhaupt ve çalışma grubu (Vrije Universiteit Amsterdam), Enerji Ayrıştırma Analizi (EDA) ile klasik rezonans yorumunu sorguladı:

- s-trans konformasyonunun s-cis'e göre kararlılığı, π örtüşmesinden değil; **Pauli itmesinin minimuma indirilmesinden** kaynaklanır
- σ iskeletindeki aynı spinli elektronlar arasındaki itme, s-trans formunda belirgin biçimde daha düşüktür
- Rezonans, kararlılığın sebebi değil; sterik ve elektrostatik optimizasyonun **sonucudur**

Pauli İtmesi ve Hayati Sonuçları

Pauli itmesi, maddenin temel bir inşa ilkesidir:

Maddenin Varlığı

Bu itme olmasaydı atomlar çöker, moleküller hacim kazanamaz ve bildiğimiz anlamda madde var olamazdı

Hassas Denge

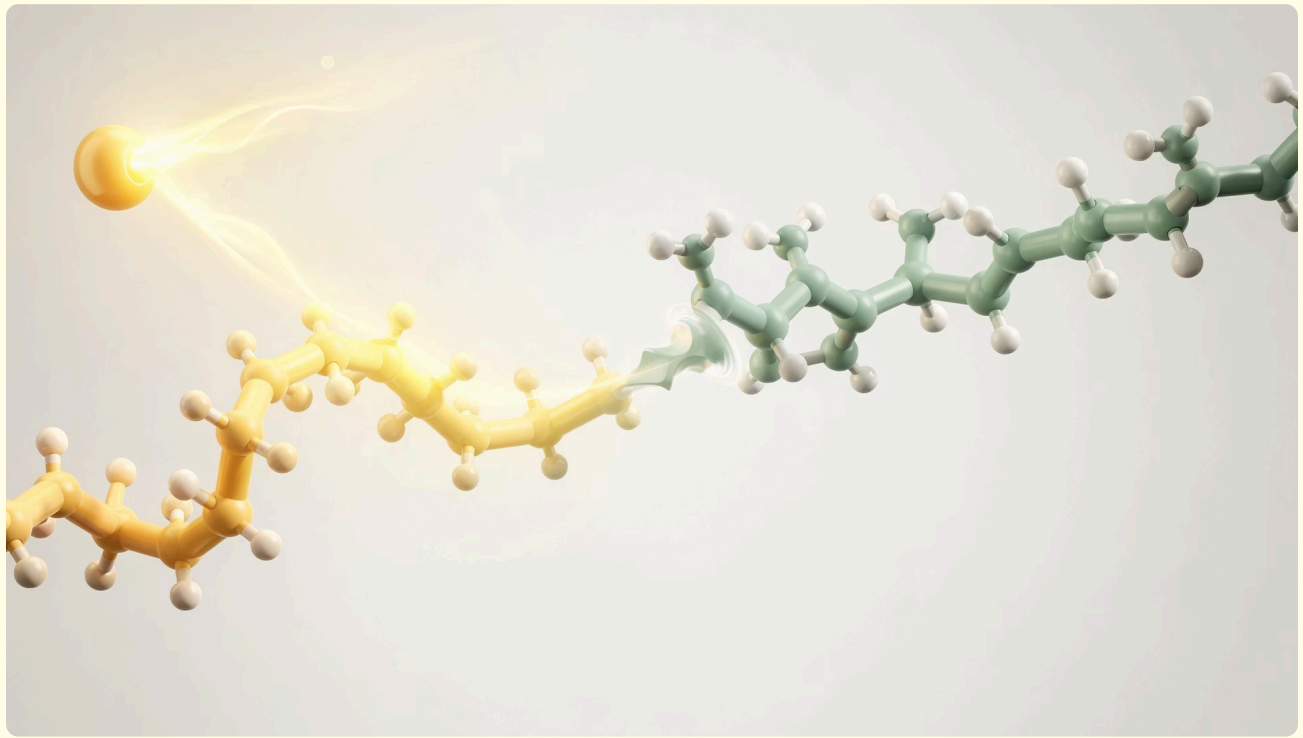
Konjuge dienlerdeki kararlılık, Pauli itmesi ile orbital örtüşmesinin (çekme) hassas dengesi üzerine kurulmuştur

Biyolojik Kararlılık

DNA gibi hayati moleküllerin kararlılığı da bu dengeye dayanır

> İtme ve çekme kuvvetlerinin bu hassas dengesi, atomların kendi kendine aldığı bir karar değil; varlığın inşası için konulmuş temel bir kanundur.

Retinal: Konjuge Sistemin Biyolojik Tezahürü



Görme mekanizmasının merkezindeki molekül retinal (A vitamini aldehiti), uzun bir konjuge çift bağ zincirine sahiptir:

- Işık (foton) etkisiyle **11-cis** formundan **all-trans** formuna dönüşmesi, görme sinyalinin başlangıç adımıdır
- Femtosaniye spektroskopisi ve QM/MM simülasyonları bu izomerizasyonun **200 femtosaniyede** tamamlandığını doğrulamıştır
- Bu hız, moleküler titreşim periyodundan bile kısadır; biyolojik tepkimeler arasında en hızlılarından biridir

Spektral Ayarlama: Aynı Molekül, Farklı Renkler

Retinalin tek başına çözeltideki absorbsiyon maksimumu yaklaşık 380 nm (UV) iken, opsin protein cebi bu değeri köklü biçimde değiştirir:

Rhodopsin

λmax ≈ **500 nm**

Kuantum verimi Φ = 0.67

İzomerizasyon süresi **200 fs**

Bakteriyorodopsin

λmax ≈ **568 nm**

Φ = 0.64

İzomerizasyon süresi ≈ **500 fs**

Etanol Çözeltisi

λmax ≈ **380 nm**

Φ ≈ 0.24

Yavaş ve karışık ürünler

Aynı retinal molekülü, yalnızca protein kılıfı değiştirilerek farklı renkleri algılayacak şekilde ayarlanmıştır.

Kuantum Tutarlılığı ve Verimlilik

Nature Chemistry (2022) ve Nature Communications (2024)'te yayınlanan çalışmalar, retinal izomerizasyonunda beklenmedik bir kuantum olgusu ortaya koydu:

Eş Evreli Titreşimler

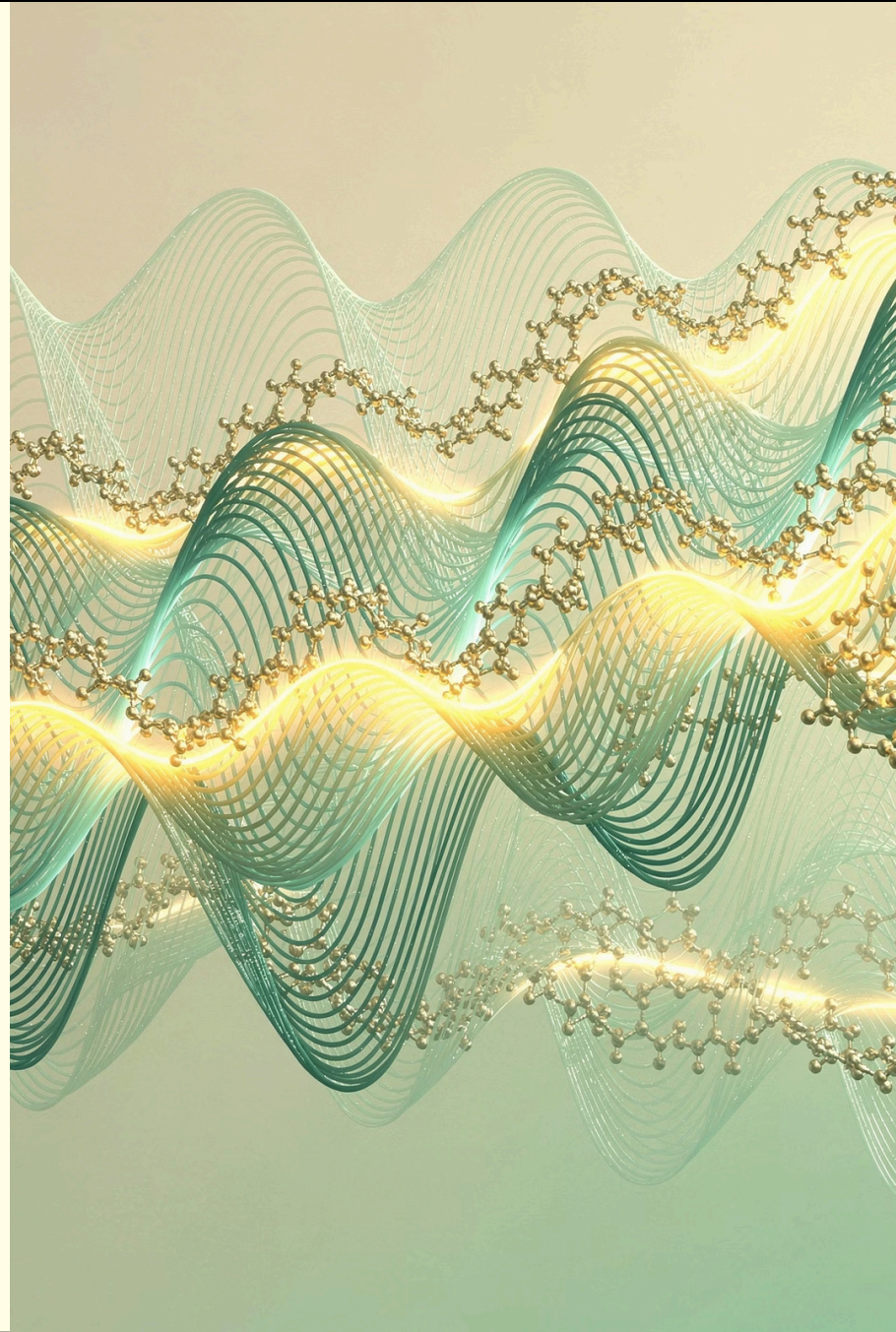
İzomerizasyon sırasında moleküler titreşimler **eş evreli (coherent)** hareket eder

Termal Gürültüden Korunma

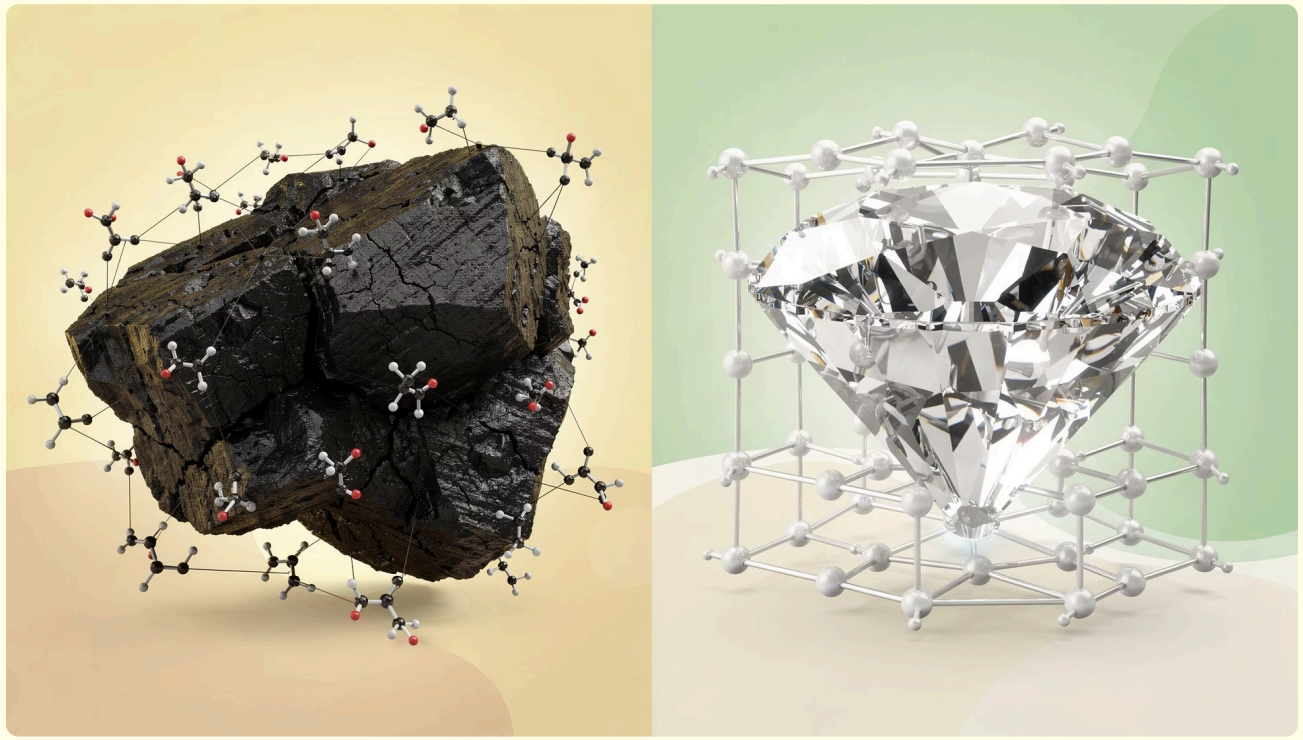
Bu kuantum tutarlılığı, reaksiyonun termal gürültüden etkilenmesini önler

Olağanüstü Verimlilik

Sonuç olarak kuantum verimi **%67'ye** ulaşır — yapay sistemlerde güçlükle erişilen bir değer



Hammadde ile Sanat Arasındaki Uçurum



Retinalin hammaddesi olan C ve H atomlarını tek tek incelediğimizde hiçbirinde şu özellikler bulunmaz:

- Kırmızıyı görme kapasitesi
- Işığı elektrik sinyaline çevirme yeteneği
- Femtosaniyelik reaksiyon hızı

Kömür de elmas da aynı karbon atomundan oluşur. Hammadde değişmemiştir; ancak atomların tertip edildiği mimari, hammaddenin kendi cinsinden tamamen farklı ve üstün özellikler (sanat) ortaya çıkarmaktadır.

"Doğa Kanunu Yaptı" Yanılgısı

Bilimsel metinlerde sıklıkla kullanılan ifadeler, gizli bir fail ataması barındırır:

"Elektronlar delokalize olmayı sever"

Cansız maddeye irade atfetmektir

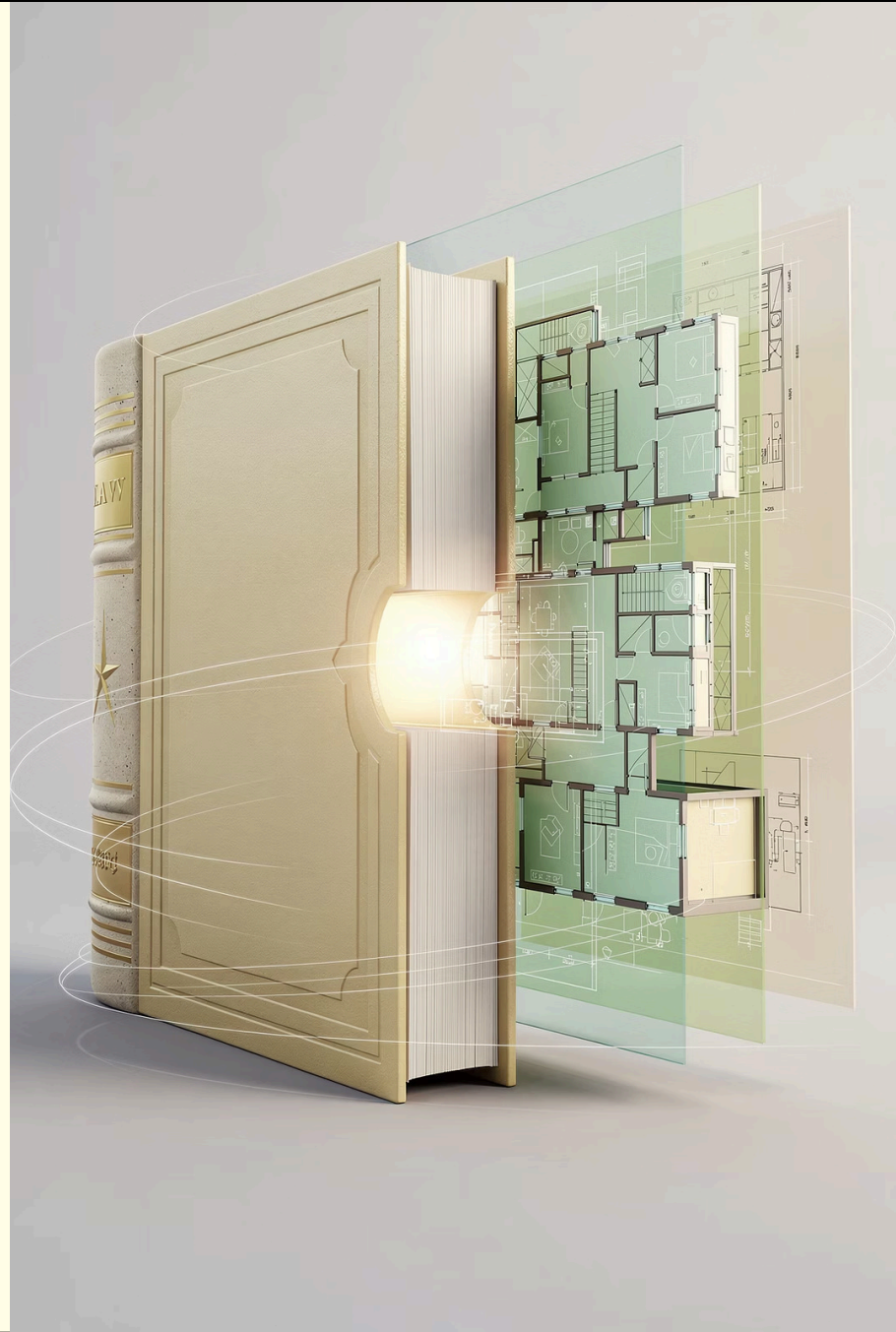
"Termodinamik yasalar bu yapıyı oluşturdu"

Kanunun fail değil, fiilin tarifi olduğunu görmezden gelir

"Mimarlık kuralları binayı yaptı"

Bir binayı "mimarlık kuralları yaptı" demek ne kadar boş bir mantıksa, "kanun yaptı" demek de o kadar boştur

> Kanun, işi yapanın kim olduğunu açıklamaz; nasıl yapıldığını formüle eder. Yapanı ise kanunun varlığı ve hassasiyeti işaret eder.



Sentez: Düzenden Tasarıma

Bu derste işlenen veriler bir arada değerlendirildiğinde ortaya çıkan tablo şudur:

Termodinamik Kanıt

Hidrojenleşme ısılarındaki ≈15 kJ/mol stabilizasyon, kuantum parametrelerinin hassas ayarının ürünüdür

MO Teorisi

Bu kararlılığın dalga fonksiyonlarının yapıcı girişimiyle sağlandığını matematiksel kesinlikle ifade eder

Pauli İtmesi

Moleküler mimarinin itme ve çekme kuvvetlerinin mikrometrik dengesi üzerine kurulu olduğunu kanıtlar

Retinal Sistemi

Maddenin yalnızca kararlı değil; işlevsel ve amaca yönelik potansiyellerle donatılmış olduğunu gözler önüne serer